

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 9 月 2 日 (02.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/074337 A1

(51) 国際特許分類: C08F 255/00, 285/00, C09D 151/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001714

(22) 国際出願日: 2004 年 2 月 17 日 (17.02.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-39987 2003 年 2 月 18 日 (18.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 藤倉化成株式会社 (FUJIKURA KASEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒174-0046 東京都板橋区蓮根 3 丁目 20 番 7 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 南島 光男 (NAJIMA, Mitsuo) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田 5 丁目 13 番 1 号 藤倉化成株式会社 開発研究所内 Saitama (JP). 磯貝 隆 (ISOGAI, Takashi) [JP/JP]; 〒340-0203 埼玉県北葛飾郡鷺宮町桜田 5 丁目 13 番 1 号 藤倉化成株式会社 開発研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲 2 丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC-MODIFIED CHLORINATED POLYOLEFIN RESIN, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND COATING COMPOSITION CONTAINING THE SAME FOR POLYOLEFIN MATERIAL

(54) 発明の名称: アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂、その製造方法、及びそれを含むポリオレフィン素材用塗料組成物

(57) Abstract: A process for producing an acrylic-modified chlorinated polyolefin resin which comprises graft-polymerizing a monomer mixture comprising a (meth)acrylic ester monomer having one hydroxyl group and other vinyl monomer(s) with an acid-modified chlorinated polyolefin resin in the presence of a cyclic ether compound. The cyclic ether compound may be added in an amount of 1 to 100 parts by weight per 100 parts by weight of the acid-modified chlorinated polyolefin resin. The cyclic ether compound may be dioxane and/or 1,3-dioxolan.

(57) 要約: このアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法は、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1 個の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合させる。また、前記環状エーテル化合物を、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂 100 質量部に対し、1~100 質量部添加してもよく、前記環状エーテル化合物が、ジオキサン及び/または 1,3-ジオキソランであってもよい。



WO 2004/074337 A1

1

明 細 書

アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂、その製造方法、
及びそれを含むポリオレフィン素材用塗料組成物

技術分野

本発明は、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン系樹脂からなる素材に対して優れた密着性を有するアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂、前記樹脂の製造方法、及び前記樹脂を含むポリオレフィン素材用塗料組成物に関する。

背景技術

ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は、優れた性質を有しつつ安価であることから、自動車部品等の素材に多量に使用されている。しかしながら、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂等の極性を有する合成樹脂とは異なり、ポリオレフィン系樹脂は非極性で且つ結晶性を有するため、塗装や接着が困難であるという問題を呈している。

そこで、この問題を解決するために、従来、ポリオレフィン系樹脂からなる素材の表面をプラズマ処理やガス炎処理して活性化することにより付着性を改良する試みがなされているが、これらの方法は、工程が複雑で多大な設備費用がかかり、且つ時間的ロスを伴うこと、また前記素材の形状の複雑さ及び顔料や添加物の影響により、表面処理効果にばらつきを生ずること等の欠点を有している。

このような表面処理（前処理）なしに塗装する方法としては、例えば、特公平6-2771号公報に開示されているように、自動車のポリプロピレンバンパー塗装にみられるような、プライマー組成物を用いる方法が種々提案されている。

一般に、このようなプライマー組成物としては、例えば、特公平1-16414号公報に開示されているように、ポリオレフィン類を不飽和カルボン酸及び／またはその酸無水物で変性して塩素化した塩素化ポリオレフィン系樹脂を主成分としたものが挙げられる。また、例えば、特公平3-60872号公報においては、塩素化ポリプロピレンと液状ゴムへのラジカル重合性不飽和物のグラフト共重合により、ポリオレフィンと他の極性樹脂との両者に付着するバインダーとし

ての効果が確認されている。

しかしながら、これらの塩素化ポリオレフィン系樹脂組成物は、プライマー組成物や上塗り塗料に含まれるアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系樹脂等との相溶性が悪く、均一なフィルムを形成するのが困難であった。また、液状ゴムを使用した変性物は、塗膜にタックが生じることがあり、相溶性、溶液安定性を十分に改善することはできなかった。

これらの欠点を解消するために、例えば、特開 2 0 0 2 - 3 0 9 1 6 1 公報に開示されているように、酸変性塩素化ポリオレフィンと水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルをエステル結合させて、酸変性塩素化ポリオレフィンに二重結合を導入し、さらに（メタ）アクリル酸系単量体をグラフト共重合して得られるアクリル変性塩素化ポリオレフィンにより、相溶性、溶液安定性が改善されることが見出されている。

しかしながら、上記特開 2 0 0 2 - 3 0 9 1 6 1 公報に開示されたアクリル変性塩素化ポリオレフィンの調製方法で得られた樹脂を含むポリオレフィン素材用塗料組成物は、組成物自体の安定性が悪く、静置して保存した場合に塗料の相分離の現象が生じるという、塗料の性状の致命的な欠点を有する。さらに、前記組成物の全成分を完全に均一に溶解することができず塊が残存してしまうため、前記組成物を使用して塗膜とすると、塗膜自体に「ぶつ」が形成され、塗膜の外観が美観を損ねるものであるという欠点をも有する。

発明の開示

本発明の目的は、上記のような従来技術の問題を解決し得て、ポリオレフィン系樹脂を含む素材に対する密着性に優れ、且つ塗料の性状に優れて良好な高温及び低温での安定性を有し、塗膜とした際に「ぶつ」を形成することがなく塗膜の外観が非常に優れた、アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を含むポリオレフィン素材用塗料組成物を提供することにある。

本発明者は、その鋭意研究の結果、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を重合させる際に、環状エーテル化合物の存在下で重合反応を実

施することにより、本発明の目的を達成できるアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を製造することが可能であることを見出した。

本発明の第1の態様は、アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法であって、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合させる。

また、前記環状エーテル化合物を、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂100質量部に対し、1～100質量部添加してもよい。

さらに、前記環状エーテル化合物が、ジオキサン及び／または1,3-ジオキソランであってもよい。

本発明の第2の態様は、アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂であって、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合している。

また、本発明の第3の態様は、ポリオレフィン素材用塗料組成物であって、上記のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を少なくとも含み、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂を、5～40質量%含む。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係るアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を製造するための第一の工程として、少なくとも1種のポリオレフィンに、 α 、 β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物から選択される少なくとも1種の酸性単量体をグラフト共重合して、酸変性ポリオレフィンが形成される。

本発明において、「ポリオレフィン」は、結晶質または非晶質のいずれでも良く、ポリプロピレンまたはプロピレン- α -オレフィン共重合体等を指す。「プロピレン- α -オレフィン共重合体」は、プロピレンを主体としてこれに α -オレフィンが共重合したものを指し、ここで α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、1-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、4-メチル-1-ペンテンなどを1種または数種使用することができる。プロピレン- α -オレフィン共重合体

のプロピレン成分と α -オレフィン成分との比率は特に制限されないが、プロピレン成分が50モル%以上であることが好ましい。

本発明において、ポリオレフィンにグラフト共重合される α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸及びこれらの酸無水物が挙げられる。これらの中では酸無水物が好ましく、無水マレイン酸、無水イタコン酸が特に好ましい。グラフト共重合する量は、0.1～10質量%が好ましく、より好ましくは1～5質量%である。

ポリオレフィンに、 α 、 β -不飽和カルボン酸またはその酸無水物をグラフト共重合する方法としては、ラジカル発生剤として有機過酸化物の存在下での溶液法や熔融法などの公知の方法が挙げられる。

ラジカル発生剤として使用できる有機過酸化物としては、例えば、過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル、過酸化ジ-tert-ブチル等が挙げられ、反応温度と分解温度に従って適宜選択される。

次に、上記方法に従って得られた酸変性ポリオレフィンを塩素化して、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂を得る。好ましくは、前記樹脂は、10～40質量%の塩素含有率を有する。ここで、塩素化の方法としては公知の方法のいずれでも良い。

本発明で使用する酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ハードレジンM-28（東洋化成工業（株）製、塩素化率20%、固形分20%、トルエン溶液）が挙げられる。

続いて、上記方法に従って得られた酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下で重合させて、本発明に係るアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を得る。

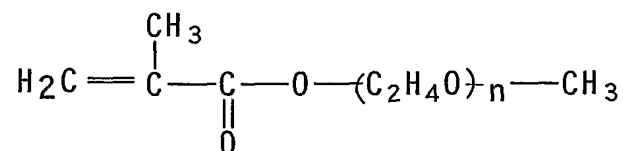
本発明において、「1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体」は、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂と反応してそれをエステル化するために、1個のみの水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体を指す。もし2個以上の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体を用いてしまうと、エステル結合させる段階で架橋が始まり、ゲル化が進行してしまうため好ましくな

い。

ここで、「1個の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体」としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ポリプロピレングリコールアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ポリプロピレングリコールメタクリレート等が挙げられる。

本発明において、「その他のビニル系単量体」とは、前述の「1個の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル単量体」以外のいずれかの単量体を指す。このような単量体としては、特に(メタ)アクリル酸系単量体が挙げられ、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、及び式1で表されるメトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート(n=2~90)等が挙げられる。

式1



本発明において、「環状エーテル化合物」は、前述の重合反応において、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂にアクリル酸系単量体をグラフト共重合する際に添加することができるいずれかの環状のエーテル化合物を指す。

本発明の一つの主題は、前述のグラフト共重合の際に、この環状エーテルを加えると、最終生成物として、優れた物性を有するアクリル変性(グラフト)塩素

化ポリオレフィン樹脂が得られることである。いずれかの特定の理論に結びつけられることを期待しないが、前述の環状エーテル化合物は、グラフト共重合の際に酸無水物に結合することが予想され、塗膜を形成した後は乾燥される際に塗膜から除去される。

このような環状エーテル化合物としては、特にジオキサン、1, 4-ジオキサン-2, 3-ジオール、1, 3-ジオキソランが、オキセタン系化合物として2-メチル-2-ヒドロキシメチル-1, 3-エポキシプロパン、 β -プロピオラクトン、モノ及びジメチルプロピオラクトン等が、フラン系化合物としてフラン、2, 3-ジヒドロフラン、2, 5-ジヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルテトラヒドロフラン、2-ヘプチルテトラヒドロフラン等が挙げられ、特にジオキサン、1, 3-ジオキソラン、テトラヒドロフランを好適に使用することができる。

本発明の一つの実施態様として、環状エーテル化合物は、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂の100質量部に対して、1～100質量部の含量で、前述のグラフト共重合反応に添加されることが望ましい。つまり、環状エーテル化合物は組成物中に1質量部という微量で存在すれば良く、コストの問題から100質量部まで存在すれば十分である。

本発明で使用されるグラフト共重合反応の条件は、ラジカル発生剤の存在下で、いずれの公知の反応を使用しても良く、ラジカル発生剤としては、過酸化ベンゾイル等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル2, 2-アゾビスイソブチレート等のアゾ化合物が使用できる。

本発明のさらなる実施態様として、塩素含有率10～40質量%の酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルと及びその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合させることを特徴とする、前述のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法が提供される。

本発明のもう一つの実施態様として、本発明に係るアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を含む、ポリオレフィン素材用塗料組成物が提供され、本発明に係る組成物は、前記酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂を、5～40質量%の含有量

で含む。ここで「5～40質量%の含有量」とは、前記ポリオレフィン素材用塗料組成物の固形分中に占める前記酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂の割合が5～40質量%であることを指す。

前記ポリオレフィン素材用塗料組成物の固形分中に占める前記酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂の割合が5質量%以上であることによって、前記組成物がポリオレフィン系樹脂を含む素材に対する密着性に優れたものとなり、且つ前記割合が40質量%以下であることによって、前記組成物が塗料の性状に優れて良好な高温及び低温での安定性を有するものとなる。さらに、本発明に係るアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を含むことによって、前記組成物を塗膜とした際に「ぶつ」を形成することがなく外観が非常に優れた塗膜を形成することができる。

本発明の組成物は、顔料を添加し、分散して使用することができる。顔料としては、カーボンブラック、二酸化チタン、タルク、亜鉛華、アルミペースト等の無機系顔料や、アゾ系等の有機系顔料が使用できる。また、得られる樹脂組成物溶液は、実用濃度において均一な溶液であり、これをフィルム等にキャストしたコーティング膜は、均一で透明である。このため、ワンコート塗料として使用しても、塗膜光沢性が良好な塗膜が得られる。

(実施例)

次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

(製造例1)

(樹脂Aの製造)

冷却器、温度計、モノマー滴下装置、及び攪拌機を備えた2リットル4つ口フラスコに、ハードレジンM-28（東洋化成工業（株）製の酸変性塩素化ポリプロピレン、塩素化率20%、固形分20%、トルエン溶液）800g、1,3-ジオキソラン4g、及び重合開始剤の過酸化ベンゾイル（BPO）2.4gを仕込み、フラスコ内温を85℃に昇温し、次いでメチルメタクリレート（MMA）160g、シクロヘキシルメタクリレート（CHMA）80g、2-エチルヘキシルメタクリレート（EHMA）100g、ヒドロキシエチルアクリレート（HEA）60g、トルエン56gからなるビニル系単量体混合物を3時間にわたっ

て滴下し、以後も同温度で3時間反応を続け、樹脂固形分45%のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂A）を得た。

（製造例2）

（樹脂Bの製造）

1, 3-ジオキソランを40g添加し、トルエンを添加しないことを以外は実施例1と同様にして、樹脂固形分45%のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂B）を得た。

（製造例3）

（樹脂Cの製造）

1, 3-ジオキソランを80g添加し、トルエンを添加しないことを以外は実施例1と同様にして、樹脂固形分44%のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂C）を得た。

（製造例4）

（樹脂Dの製造）

1, 3-ジオキソランを112g添加し、トルエンを添加しないことを以外は実施例1と同様にして、樹脂固形分43%のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂D）を得た。

（製造例5（比較例））

（樹脂Eの製造）

1, 3-ジオキソランを添加せず、トルエンを40g添加する以外は実施例1と同様にして、樹脂固形分45%のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂E）を得た。

製造例1～5に開示された樹脂A～Eの組成は、以下の表1の通りである。

表 1

	樹脂A	樹脂B	樹脂C	樹脂D	樹脂E
初期仕込み					
M-28 (g)	800	800	800	800	800
1,3-ジオキソラン (g)	4	40	80	112	—
BPO (g)	2.4	2.4	2.4	2.4	2.4
滴下モノマー混合物					
MMA (g)	160	160	160	160	160
CHMA (g)	80	80	80	80	80
EHMA (g)	100	100	100	100	100
HEA (g)	60	60	60	60	60
トルエン (g)	56	—	—	—	40
固形分 (%)	45	45	44	43	45

(実施例 1～8 及び比較例 1～2)

本発明に係るアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂A～D）、及び従来技術に係るアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂（樹脂E）を適宜選択して配合し、以下の実施例 1～8 及び比較例 1～2 のポリオレフィン素材用塗料組成物を調製した。

実施例 1：樹脂A、100質量部

実施例 2：樹脂C、100質量部

実施例 3：樹脂C、90質量部；酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂（M-28）、10質量部

実施例 4：樹脂C、50質量部；アクリルポリオールA、50質量部

実施例 5：樹脂C、20質量部；アクリルポリオールA、80質量部

実施例 6：樹脂C、50質量部；アクリルポリオールB、50質量部

実施例 7：樹脂B、100質量部

実施例 8：樹脂D、100質量部

比較例 1：樹脂E、100質量部

比較例 2：樹脂E、90質量部；1,3-ジオキソラン、10質量部

さらに、得られた実施例 1～8 及び比較例 1～2 のポリオレフィン素材用塗料組成物の高温及び低温での安定性（塗料の性状）及び塗膜の外観について評価し、並びに初期付着と耐温水性試験後の付着性についても評価した。各評価方法は、

以下の通りである。

1. 塗料の安定性: 実施例 1～8 及び比較例 1～2 の塗料を下記条件で保存した。

1-1. 高温安定性試験: 40℃で240時間保持する

1-2. 低温安定性試験: -20℃で240時間保持する

2. 塗料性状の評価: 1で行った安定性試験後に、常温でさらに3時間程度放置した後の塗料性状を目視により以下の基準で評価する。

* 1 = ほとんど初期と変わらない粘度を保っている

* 2 = 粘度上昇及び分離が認められる

* 3 = 著しい粘度上昇及び分離が認められる

3. 塗膜外観の評価: 1で行った安定性試験後の各ポリオレフィン素材用塗料組成物を、ポリオレフィン板上に乾燥塗膜25μmになるようにアプリケーションで塗布し、常温で30分程度放置した後の塗膜外観を目視により以下の基準で評価する。

* 4 = ほとんど初期と変わらない光沢を保っている

* 5 = 光沢低下

* 6 = 著しい光沢低下

4. 初期付着及び耐温水性試験後の付着性の評価: ポリオレフィン板上に乾燥塗膜25μmになるようにアプリケーションで塗布し、80℃、30分乾燥した試験板を初期付着性、及び耐温水性試験の後の付着性について評価した。耐温水性条件としては、40℃温水中に72時間浸漬後、取り出して付着試験を実施した。付着試験は、JIS K5400に記載の基盤目法により判断した。

* 7 = 塗膜面に剥離部位がない

* 8 = 塗膜面に剥離部位がある

実施例 1～8 及び比較例 1～2 のポリオレフィン素材用塗料組成物の樹脂等の成分の配合量、並びに各試験の評価についての結果が、以下の表 2 に記載されている。

表 2

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
アクリルポリオールA (質量部)				50	80					
アクリルポリオールB (質量部)						50				
樹脂A (質量部)	100									
樹脂B (質量部)							100			
樹脂C (質量部)		100	90	50	20	50				
樹脂D (質量部)								100		
樹脂E (質量部)									100	90
変性 Cl-PP 樹脂 (M-28) (質量部)			10							
1,3-ジ オキソラン (後に添加) (質量部)										10
変性 Cl-PP 樹脂に対する 1,3-ジ オキソラン (%)	2.5	50	18.2	50	50	50	25	70	0	35
変性 Cl-PP 樹脂比 (%)	28.6	28.6	35.7	14.3	5.7	14.3	28.6	28.6	28.6	28.6
高温安定性 (塗料性状)	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 3	* 3
高温安定性 (塗膜外観)	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 6	* 6
低温安定性 (塗料性状)	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 1	* 3	* 2
低温安定性 (塗膜外観)	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 4	* 6	* 5
初期付着	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7
耐温水性	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7	* 7

アクリルポリオールA : Mn=8000 ; Mw=20000 ; Tg=50℃ ; 水酸基価=30mgKOH/g

アクリルポリオールB : Mn=12000 ; Mw=29000 ; Tg=49℃ ; 水酸基価=68mgKOH/g

表 2 から明らかなように、本発明に係るポリオレフィン素材用塗料組成物は、従来技術の組成物と比較して、高温と低温の両者について塗料の安定性に優れ、且つ塗膜の外観も優れ、さらに初期付着と耐温水試験後の付着性についても優れた結果を示すものである。

産業上の利用の可能性

本発明のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法によれば、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1 個の水酸基を有する (メタ) アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合させるので、高温と低温の両者について優れた安定性 (塗膜の性状) を示し、良好な塗膜外観を有し、且つ初期付着と耐温水試験後の付着性についても良好な結果を示すアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂が

製造できる。

請求の範囲

1. アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法であって、
酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合させる。
2. 請求項1記載のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法であって、
前記環状エーテル化合物を、酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂100質量部に
対し、1～100質量部添加する。
3. 請求項1記載のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂の製造方法であって、
前記環状エーテル化合物が、ジオキサン及び／または1,3-ジオキソランで
ある。
4. アクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂であって、
酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂に、1個の水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステル単量体とその他のビニル系単量体とを含む単量体混合物を、環状エーテル化合物の存在下でグラフト共重合している。
5. ポリオレフィン素材用塗料組成物であって、
請求項4記載のアクリル変性塩素化ポリオレフィン樹脂を少なくとも含み、
酸変性塩素化ポリオレフィン樹脂を、5～40質量%含む。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001714

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F225/00, 285/00, C09D151/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F225/00, 285/00, C09D151/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-189696 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 13 July, 1999 (13.07.99), Claims; Par. Nos. [0013], [0014]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5
A	JP 2002-309161 A (Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.), 23 October, 2002 (23.10.02), All references & WO 2083772 A1	1-5
A	JP 10-204372 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 04 July, 1998 (04.07.98), All references (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
06 April, 2004 (06.04.04)Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F255/00, 285/00, C09D151/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl ⁷ C08F255/00, 285/00, C09D151/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-189696 A (日本製紙株式会社) 1999. 07. 13, 特許請求の範囲、【0013】 【0014】 段落、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5
A	JP 2002-309161 A (東洋化成工業株式会社) 2002. 10. 23, 全文献 & WO 2083772 A1	1-5
A	JP 10-204372 A (日本製紙株式会社) 1998. 07. 04, 全文献 (ファミリーなし)	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06. 04. 2004	国際調査報告の発送日 27. 4. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中島 庸子	4 J 8 4 1 6
電話番号 03-3581-1101 内線 3455		